

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-039420

(43)Date of publication of application : 08.02.2000

(51)Int.Cl.

G01N 27/447
C08L 45/00
G01N 21/01
G01N 21/03
G01N 30/60
// C08F 32/06

(21)Application number : 10-205334

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.07.1998

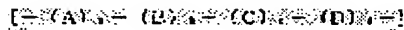
(72)Inventor : KIGUCHI AKIRA
IMAIZUMI KIMIO

(54) MICROCHIP MADE OF RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve a high light transmission property at an ultraviolet region by achieving a macromolecular chain expressed by a specific equation and constituting a microchip with a polymer that satisfies specific required conditions.

SOLUTION: A polymer is provided with a macromolecular chain that is expressed by an equation I. In this case, A-D indicate the monomer unit in macromolecular main chain configuration and a-d indicate wt.%, and the total is equal to 100 ($50 \leq a \leq 100$ and $0 \leq b-d < 50$). Also, A, B, C, and D are monomer units being selected from 1,3-cyclohexadiene monomer expressed by an expression II (R': hydrogen atom each independently, C1-C20: alkyl group, C5-C20: non-saturated fat hydrocarbon group and aryl group, C3-C20: cycloalkyl group, C4-C20: cyclodienyl group), a chain-shaped conjugate diene monomer body, vinylcyclohexane monomer body, and ethylene and α -olefin, respectively. Further, the hydrogen addition rate of carbon-carbon double combination existing in the monomer body units A and B is set to 90% or higher, a number-average molecular weight is set to $104-5 \times 10^6$, and the light transmission rate minimum value in an ultraviolet region where a light wavelength region ranges from 230-400 nm is set to 50% or higher.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-39420

(P2000-39420A)

(43) 公開日 平成12年 2 月 8 日 (2000. 2. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
G 0 1 N 27/447		G 0 1 N 27/26	3 3 1 E 2 G 0 5 7
C 0 8 L 45/00		C 0 8 L 45/00	2 G 0 5 9
G 0 1 N 21/01		G 0 1 N 21/01	B 4 J 0 0 2
21/03		21/03	Z 4 J 1 0 0
30/60		30/60	D
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-205334

(22) 出願日 平成10年 7 月 21 日 (1998. 7. 21)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者 木口 昌

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 今泉 公夫

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂製マイクロチップ

(57) 【要約】

【課題】 紫外線波長領域である 230～400 nm における光線透過性に優れた光学分析用マイクロチップを提供する。

【解決手段】 特定の紫外線領域波長の光源に対して、優れた光透過性を示す、1, 3-シクロヘキサジエン (CHD) または CHD 誘導体からなる単独重合体及びこれらと共重合可能な他の単量体との共重合による重合体を水素添加した重合体で射出成形等の加工方法を用いて樹脂製マイクロチップを作成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板表面に液体及び液体試料が流動する微細な溝を有し、液体及び液体試料の光学的計測を行うための樹脂製マイクロチップであって、次式(I)によって表される高分子鎖を有し、以下の要件a)～c)を満足する重合体からなることを特徴とする樹脂製マイクロチップ。

a) 単量体単位(A)、(B)中に存在する炭素-炭素二重結合の水素添加率が90%以上。

b) 数平均分子量が10,000～5,000,000。

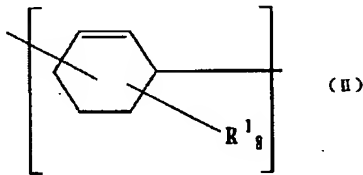
c) 光波長領域が230～400(nm)の紫外線領域における光線透過率の最小値が50%以上。

[-(A)-a-(B)-b-(C)-c-(D)-d-] (I)

【式(I)において、A～Dは高分子主鎖を構成するモノマー単位を表し、A～Dはどの順序に配列されていても良い。a～dは、モノマー単位A～Dの全重量に対するモノマー単位A～Dのそれぞれのwt%を表す。

(A): 式(II)で表される1,3-シクロヘキサジェン系単量体から選択される一種または二種以上の単量体単位。

【化1】



【ただし、R¹は各々独立に水素原子、C₁～C₂₀のアルキル基、C₅～C₂₀の不飽和脂肪族炭化水素基、C₅～C₂₀のアリール基、C₃～C₂₀のシクロアルキル基、C₄～C₂₀のシクロジエニル基である。】

(B): 鎖状共役ジエン系単量体から選択される一種または二種以上の単量体単位。

(C): ビニルシクロヘキサ単量体またはビニルシクロヘキサ誘導体系単量体から選択される一種または二種以上の単量体単位。

(D): エチレン、およびα-オレフィン類から選択される一種または二種以上の単量体単位。

a～dは次の関係を満足する。

$a + b + c + d = 100$, $50 \leq a \leq 100$, 及び $0 \leq b, c, d < 50$

【請求項2】 該単量体単位(B)が1,3-ブタジエン、イソプレンから選択される単量体単位である、請求項1に記載の樹脂製マイクロチップ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、簡便な微量試料の分析、検出に用いられる検出装置用樹脂製マイクロチップに関わる。さらに詳細には、特定の環状共役ジエン系

単量体からなる単独重合体、または該単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体を水素添加して得られる特定の波長領域の光源に対して、優れた透明性を有する新規な水素化重合体からなる検出装置用樹脂製マイクロチップ(以下樹脂製マイクロチップと称する)に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、微小領域に於ける化学反応、分離・分析を行う技術が注目されている。そうした技術の具体的な応用例として、医療診断に必要な測定を患者近傍で行うベッドサイド診断や、河川・土壌での廃棄物中の有害物質分析を測定対象近傍にて行うこと、さらには食品の調理、収穫、輸入現場における汚染検査など、Point Of Care(POC)の分析が考えられつつあり、そのための検出法や装置の開発が重要課題となっている。こうしたPOC分析においては、安価で簡便かつ短時間で実施が可能な微量分析方法が要求される。

【0003】微量試料の分析、検出には、従来から、キャピラリーガスクロマトグラフィー(CGC)、キャピラリー液体クロマトグラフィー(CLC)等で分離し質量分析計で検出するGCMS、LCMSが広く用いられてきた。しかしながら、GCMS、LCMSは、検出器の質量分析計が大きく、患者のベッドサイドや、汚染河川や廃棄物処理場近辺等の測定現場にてPOC的に用いるには困難が伴う。また、医療診断用途では、血液等の患者由来の検体への接触が問題となることから、こうした場合の設備は、感染性廃棄物の対象となり、基本的にディスポーザブルにすることが求められている。

【0004】以上の問題点を解決するために、10センチから数センチ角程度以下のガラス等のチップ(以下マイクロチップと呼ぶ)表面に溝を刻んで、その溝における分離、反応を利用して、微量試料の分析を行うμTAS(microもしくはminiaturized total analysis system)の研究も進められている(A. Manzt et. al., Adv. Chromatogr., Vol. 33, 1-66, 1993; H. Becker et. al., Sci. Prog., Vol. 79, No. 1, 49-63, 1996、特開平2-245655号)。

【0005】μTASでは、検体量、検出に必要な試薬量、検出に用いた消耗品等の廃棄物、廃液の量がいずれも少なくなる上、検出に必要な時間もおおむね短時間で済むという利点がある。上記の微量分析装置に用いられるマイクロチップには、その加工性及び精度の点から、主としてガラス板や石英板、シリコン板等の無機材料が用いられている(特開平5-080032号、特開平5-320912号)。具体的には、光リソグラフィー技術を利用して、ガラス基板上にミクロンオーダーの溝を形成することができる(Z. H. Fan, D. J. Harrison, Anal. Chem., 66, 177, 1994)。しかしながら、マイクロチップは広範囲な分野での適応が期待されていることから、チップの大量生

産が前提となるために、ガラス基板では表面加工の手間も含めて生産効率が極めて低くなることが問題となる。

【0006】一方、ガラス基板に変えて有機高分子（樹脂）材料を用いたいわゆる樹脂製チップが、上記の医療診断用分析装置用チップ用素材として、ガラスよりも生産性、コスト、或いは廃棄物としての処理等の点で優れると期待され、樹脂製チップの小型・簡易型分析装置への適用について、いくつかの採用例が見られる。例えば、透明樹脂を用いたキャピラリ及び平板からなる電気泳動装置（特開平2-259557号）、毛細管形状のトレンチ（溝）を有する高精度分離用有機ポリマー基板（特開平8-327597号）、アクリル樹脂製チップを用いた電気泳動分析システム（Anal. Chem., 69, 2626~2630, 1997）などが知られている。

【0007】しかしながら、かかる分析装置の測定対象となる生体物質には、紫外線領域の吸収しかもたない、すなわち肉眼的には無色のものも多いため、医療診断用の分析に用いるためには紫外線領域の波長を光源とする測定手段を採用し得ることは非常に重要な意味を持つ。例えば260nmに吸収を持つDNAは蛍光標識することなく直接検出が可能になる。こうした観点から、これらの技術において採用されている、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン（PS）あるいは、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の一般的な有機高分子材料では、一般に、紫外線領域において吸収があるため、従来から汎用に使われている一般的検出法である吸光度で、対象物質を検出しようとする、チップ素材による吸収が極めて大きく、結果として正確な測定値が得られない。加えて、光透過性樹脂として従来から採用されているポリメタクリル酸メチル（PMMA）やポリカーボネート（PC）等の非晶性ポリマー材料は、吸水性、射出成形時の加水分解性や複屈折等の問題があった。さらに、熱安定性の面からは、例えばPMMAは200℃という比較的低い温度で解重合に基づく分解反応が起こり成形体中にモノマーが残存する等の問題があり、また、PCは縮合系ポリマーであるため、特に成形の際にポリマー中の残存水分による加水分解が懸念されるというような欠点がある。

【0008】これら従来の高分子材料についての欠点を改良しようとする試みがなされ、新規な高分子材料として、ジシクロペンタジエン誘導体や、種々の多環ノルボルネン系モノマーを用いた環状ポリオレフィンが開発されている。例えば、特公平2-9619号公報や特開昭60-26024号公報には、テトラシクロドデセン類とノルボルネン類の開環共重合体の水素化物が透明性、耐水性、および熱的性質に優れることが記載されている。また特開昭60-168708号公報や特開昭61-292601号公報には、テトラシクロドデセン類またはそれ以上の多環ノルボルネン系モノマーと α -オレ

フィンとの付加重合体が透明性、耐熱性、耐薬品性、耐水性等に優れている事が開示されている。さらに特公平8-26124号公報には、種々の官能基を有するテトラシクロドデセン誘導体を重合して、耐熱性、光学的性質、低吸水性の改善された重合体が開示されている。以上の開示された技術によれば、これらの環状オレフィン系重合体は、非晶性の光透過性に優れた樹脂として種々の用途への展開が期待されており、樹脂製マイクロチップ用材料への採用も想定され则认为られる。

【0009】しかしながら、これらの重合体は、基本骨格構造が5員環を主体とする環状構造または、ビシクロあるいはそれ以上のポリシクロ構造であることから、1,3-シクロヘキサジエンに代表される6員環構造に比較して骨格構造のもつ歪みエネルギーが高いと考えられる。従って、これらの重合体が熱、光等の外部環境要因に対しての安定性には根本的に問題があると予想され、光透過性材料として最適とはいえない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述の様に、一般的な有機高分子材料を使った光学分析用マイクロチップでは、紫外線領域の吸収のため、従来からの汎用の測定法である吸光度法などでは正確な測定値が得られない問題があった。本発明はこのような従来技術の問題点に着目してなされたものであり、紫外線波長領域である230~400nmにおける光線透過性に優れた光学分析用マイクロチップを提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような樹脂製マイクロチップに代表される、いわゆる次世代高分子材料の要求に応じ、化学的・物理的に優れた特性を有する新規な高分子材料を開発・提案するために鋭意研究した結果、新規な環状共役ジエン系重合体の合成に成功し、また高分子鎖を構成する単量体単位の一部または全てに、環状共役ジエン系単量体単位を任意の割合・形態で導入する技術を確認した（PCT/J P 94/00822）。更に、この環状共役ジエン系重合体より誘導される飽和環状分子構造単位を含有する重合体を提供する技術を開発した（PCT/J P 94/00973）。

【0012】すなわち、本発明者らは、優れた化学的・物理的特性を発現しうる高分子の基本骨格構造として、上記の環状共役ジエン系重合体の内、1,3-シクロヘキサジエン（CHD）またはCHD誘導体を採用し、光透過性樹脂またはその基盤材料として好適な高分子材料を開発するにあたり、CHDまたはCHD誘導体からなる単独重合体、及びこれらと共重合可能な他の単量体との共重合による重合体を水素添加した重合体が、光透過性樹脂として用いる上で特徴となり得る優れた特性をそなえていることを見出した。さらに、本発明者らは、該CHD系重合体が特定の紫外線領域波長の光源に対し

て、優れた光透過性を示すことを見出し、これらの重合体を射出成形等の加工方法を用いて樹脂製チップを作成することにより、従来から汎用に使われている一般的な検出法で検出可能な、微量成分を分析できる分析装置に用いられる樹脂製チップを提供することが可能となり本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によればCHD系重合体は、特定の紫外線波長領域に於ける光線透過率が極めて高いことによって、従来から知られている樹脂製チップを採用した場合と比較して、検出系の汎用性が拡大する。加えて、該重合体の高耐熱性や耐溶剤性は有機溶剤系における検体検出が可能となる等の利点も兼ね備えている。

【0013】すなわち本発明は、次の各発明に基づくものである。

(1) 基板表面に液体及び液体試料が流動する微細な溝を有し、液体及び液体試料の光学的計測を行うための樹脂製マイクロチップであって、次式(I)によって表される高分子鎖を有し、以下の要件a)～c)を満足する重合体からなることを特徴とする樹脂製マイクロチップ。

a) 単量体単位(A)、(B)中に存在する炭素-炭素二重結合の水素添加率が90%以上。

b) 数平均分子量が10,000～5,000,000。

c) 光波長領域が230～400(nm)の紫外線領域における光線透過率の最小値が50%以上。

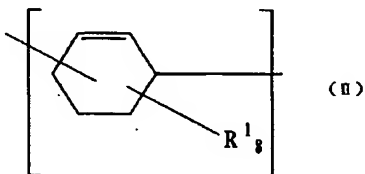
[-(A)_a-(B)_b-(C)_c-(D)_d-] (I)

【式(I)において、A～Dは高分子主鎖を構成するモノマー単位を表し、A～Dはどの順序に配列されていても良い。a～dは、モノマー単位A～Dの全重量に対するモノマー単位A～Dのそれぞれのwt%を表す。

(A): 式(II)で表される1,3-シクロヘキサジエン系単量体から選択される一種または二種以上の単量体単位。

【0014】

【化2】



【0015】[ただし、R¹は各々独立に水素原子、C₁～C₂₀のアルキル基、C₅～C₂₀の不飽和脂肪族炭化水素基、C₅～C₂₀のアリール基、C₃～C₂₀のシクロアルキル基、C₄～C₂₀のシクロジェニル基である。]

(B): 鎖状共役ジエン系単量体から選択される一種または二種以上の単量体単位。

(C): ビニルシクロヘキサ単量体またはビニルシクロヘキサ誘導体系単量体から選択される一種または二

種以上の単量体単位。

(D): エチレン、およびα-オレフィン類から選択される一種または二種以上の単量体単位。

a～dは次の関係を満足する。

$a + b + c + d = 100$, $50 \leq a \leq 100$, 及び $0 \leq b, c, d < 50$

(2) 該単量体単位(B)が1,3-ブタジエン、イソプレンから選択される単量体単位である、(1)に記載の樹脂製マイクロチップ。

10 【0016】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の樹脂製マイクロチップに関わるCHD系重合体とは、従来公知のいかなる重合方法(ラジカル、アニオン、カチオン、開環、配位、付加、縮合重合等)によって得られたものでも特に制限されないが、その高分子鎖を構成する繰返し単位の一部または全てがCHDまたはCHD系単量体から誘導される分子構造単位によって構成される重合体である。

20 【0017】本発明の樹脂製マイクロチップに関わる代表的なCHD系重合体として、CHDまたはCHD系単量体のみから誘導される分子構造単位もしくは、CHDまたはCHD系単量体及びこれと共重合可能な単量体から誘導される分子構造単位を繰返し単位として含有する重合体を例示することができる。より具体的には、CHDまたはCHD系単量体あるいはこれと共重合可能な単量体から誘導された分子構造単位を、高分子鎖の繰返し単位として含有する重合体を例示することができる。

30 【0018】本発明の樹脂製マイクロチップに用いられる最も好ましいCHD系重合体として、その高分子鎖に含有されるCHDまたはCHD系単量体より誘導される分子構造単位が、シクロヘキセン環もしくはシクロヘキサン環を含有する分子構造単位である重合体を例示することができる。本発明の樹脂製マイクロチップに関わるCHD系単量体とは、炭素-炭素結合により構成される6員環の環状共役ジエン系単量体である。ここに最も好ましい環状共役ジエン系単量体は、1,3-シクロヘキサジエン(CHD)である。

40 【0019】本発明の樹脂製マイクロチップに関わるCHD系重合体において、CHDまたはCHD系単量体と共重合可能な他の好ましい単量体としては、アニオン重合によって重合可能な従来公知の単量体を例示することができる。例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等の鎖状共役ジエン系単量体、ビニルシクロヘキサン、α-メチルビニルシクロヘキサン、o-メチルビニルシクロヘキサン、p-メチルビニルシクロヘキサン、p-tert-ブチルビニルシクロヘキサン、1,3-ジメチルビニルシクロヘキサン等のビニルシクロヘキサ誘導体単量体、あるいはエチレン、α-オレフィン系単量体を例示することがで

きる。これらの単量体は必要に応じて1種でも、あるいは2種以上であっても構わない。

【0020】本発明の樹脂製マイクロチップに関わるCHD系重合体とは、従来公知のいかなる重合方法（ラジカル、アニオン、カチオン、開環、配位、付加、縮合重合等）によって得られたものでも特に制限されないが、その高分子鎖を構成する繰り返し単位の一部または全てが環状共役ジエン系単量体より誘導される分子構造単位によって構成される重合体である。また、環状共役ジエン系重合体の共重合様式は、必要に応じて種々選択することが可能である。例えばジブロック、トリブロック、テトラブロック、マルチブロック、ラジアルブロック等のブロック共重合、グラフト共重合、テーパー共重合、ランダム共重合、交互共重合などを例示することができる。

【0021】従来から公知のアニオン重合方法では、CHDのような環状共役ジエン系単量体は、立体障害が大きく且つ内部2重結合が極めて安定であり重合が困難であることから、工業的に採用できる十分な重合活性を全く有しておらず、該環状共役ジエン系単量体単位を高分子主骨格として高分子鎖中に定量的に導入することは困難であった（英国特許出願第1、042、625号明細書、J. Polym. Sci., Pt. A, 3, 1553 (1965)、Polym. Prepr. (Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 12, 402 (1971)、Die Makromolekulare Chemie., 163, 13 (1973)、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 901 (1982)、Macromol. Chem. 191, 2743 (1990)）。

【0022】これに対してIA族金属を含有する有機金属化合物と、該有機金属化合物と錯体形成能を有する有機化合物（錯化剤）を組み合わせる重合開始剤とする方法によれば、CHDの重合がリビング的に進行する。従って、従来にない高分子量のCHD系重合体を得ることが可能となる。さらに、他の共重合可能な単量体を定量的に導入する事が可能であるため、CHD系単量体単位が本来有している高いガラス転移温度を保持したまま靱性を加える事ができる。（本出願人による特願平9-277045号）

本発明の重合体は、以下の工程で得ることができる。

【0023】本発明の重合体合成に用いられる重合開始剤は、有機金属化合物およびそれと錯形成能を有する有機化合物（錯化剤）によって構成される。本発明で重合開始剤を構成する有機金属化合物に用いることが可能なIA族金属とは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムであり、特に好ましいIA族金属としてリチウムを例示する事ができる。これらは、一種でも必要に応じて二種以上の混合物であつ

ても構わない。

【0024】重合開始剤に好適に用いられる有機リチウム化合物とは、炭素原子を少なくとも一個以上含有する有機分子または有機高分子に結合する、一個または二個以上のリチウム原子を含有する化合物である。上記有機分子とは、C₁~C₂₀のアルキル基、C₂~C₂₀の不飽和脂肪族炭化水素基、C₅~C₂₀のアリール基、C₃~C₂₀のシクロアルキル基、C₄~C₂₀のシクロジエニル基である。重合開始剤に用いられる有機リチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、iso-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、アリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、フェニルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、シクロペンタジエニルリチウム、インデニルリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等、あるいはポリブタジエニルリチウム、ポリイソプレニルリチウム、ポリスチリルリチウム等、高分子鎖の一部にリチウム原子を含有するオリゴマー状もしくは高分子状の従来公知な有機リチウムを例示する事ができる。好ましい有機リチウム化合物として、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウムを例示する事ができる。特に工業的に採用できる最も好ましい有機リチウム化合物として、n-ブチルリチウムを例示する事ができる。

【0025】重合開始剤において採用されるIA族金属を含有する有機金属化合物は、一種でも、必要に応じて二種以上の混合物であっても構わない。IA族金属を含有する有機金属化合物と錯体を形成する有機化合物（錯化剤）としては、アミン類、エーテル類、チオエーテル類が好ましく、またこれらの錯化剤は一種でも必要に応じて二種以上の混合物であっても構わない。

【0026】特に本発明に用いられる錯化剤として工業的観点からも好ましいのはアミン類であり、その中でも第三（三級）アミン類が最も好ましい。好ましい第三アミン化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N,N',N'-テトラメチルジアミノメタン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-プロパンジアミン、テトラメチルジエチレントリアミン、1,8-ジアザビシクロ

[5, 4, 0] ウンデセン-7、ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、4, 4'-ビピリジル等があげられるが、工業的に採用できる最も好ましい第三アミン化合物としては、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）があげられる。

【0027】上記有機金属化合物と錯化剤よりなる重合開始剤の調製方法は、特に制限されるものではなく、必要に応じて従来公知の技術を採用する事ができる。例え

ば、不活性ガス雰囲気下に有機金属を有機溶媒に溶解し、これにアミン類の溶液を添加して一定時間保った後、重合開始剤（錯体）を単離することなく、モノマーを添加して重合を行うことも可能である。重合触媒を調製する際に、構成する有機金属化合物と錯化剤の配合比は、錯化剤を $M_1 \text{ mol}$ 、有機金属化合物を $M_2 \text{ mol}$ とすると、

$$M_1/M_2 = 30/1 \sim 1/30$$

の範囲であることが好ましく、特に

$$M_1/M_2 = 20/1 \sim 1/20$$

の範囲であることが、高収率に重合体を得る上で最も好ましい。

【0028】本発明の重合開始剤を用いてCHDと共重合可能な単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等の鎖状共役ジエン系モノマー、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン等のビニル芳香族系モノマー、エチレン、 α -オレフィン系単量体等を挙げることができる。特に工業的かつ実用上の観点から、1,3-ブタジエンやイソプレンあるいはスチレンが好ましい。

【0029】本発明におけるCHD系単量体単位と上記単量体単位との組成比率（重量含有率）は、その目的用途によって種々に設定されるが、所望の光透過性を達成させるためには、50～100wt%の範囲であり、好ましくは70～100wt%の範囲であり、特に好ましくは90～100wt%の範囲である。CHDまたはCHD系量体単位が50%未満では所望の光学的特性が低下するばかりか、該重合体を成形して得られる樹脂製マイクロチップとした際の成形体の弾性率が低下するなど好ましくならざる特性上の低下を招来する。

【0030】重合方法も特に制限されるものではなく、気相重合、塊状重合、もしくは溶液重合等を採用することができる。溶液重合の場合に使用できる重合溶媒としては、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンの様な脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、デカリンの様な脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの様な芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランの様なエーテル類があげられる。これらの重合溶媒は一種でもあるいは二種以上の混合物であっても構わない。

【0031】重合温度は-100～120℃、最も好ましくは0～100℃の範囲で実施する事ができる。さらに工業的観点からは、室温～80℃の範囲で実施する事が有利である。重合系の圧力は上記重合温度範囲でモノマーおよび/または溶媒を液相に維持するのに十分な圧力の範囲で行えば良く、特に限定するものではない。重合反応に要する時間は、目的あるいは重合条件によって

種々異なったものになるため特に限定する事はできないが、通常は48時間以内であり、特に好適には1～10時間の範囲で実施される。また重合系の雰囲気は乾燥した窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気であることが望ましい。本反応における重合方法においては、重合に先立って開始剤成分の一部の組み合わせ、あるいは全てを予備反応あるいは熟成し、予め重合開始剤となる錯体化合物を合成しておくことは本発明の重合体を得るために好ましい方法である。

10 【0032】本発明における重合停止剤としては、水、アルコール、多価アルコール、フェノール等が用いられる。停止剤の添加量は、一般に重合体に対して0.001～10wt%の範囲で使用される。本発明の樹脂製マイクロチップに関わるCHD系重合体は、重合反応終了後に水素化によって、重合体を構成する単量体単位

(A)、(B)中に存在する炭素-炭素二重結合を90%以上水素添加してなる重合体である。また、単量体単位(C)は、それらの前駆体であるスチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン等のビニル芳香族系単量体を共重合させた後に、該単量体単位中に存在するベンゼン環を水素化する事によって誘導することが可能である。

【0033】水素化率は所望の光線透過率を達成するために、90%以上であることが必要であり、好ましくは95%以上であり、さらに好ましくは97%以上である。該重合体の水素化率が90%未満である場合には、単量体単位(A)または(B)中に残存する炭素-炭素二重結合による光吸収によって所望の光線透過率が達成されない。水素化反応は重合体および水素化触媒の存在下に、水素雰囲気下において実施される。反応形式は従来公知の方法を採用できる。例えば、バッチ式、セミバッチ式、連続式あるいはそれらの組み合わせ等のいずれでも採用可能である。水素化反応触媒としては、従来公知の均一触媒および不均一触媒のいずれも用いることができ、特にその種類、量は制限されない。

【0034】水素化触媒に含有される金属として工業的に特に好ましいものとしては、チタン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム等があげられる。これらの金属はエーテル、アミン、チオール、ホスフィン、カルボニル、オレフィン、ジエン等の官能基を有する有機化合物（配位子）と組み合わせた均一触媒として使用しても良いし、また活性炭、アルミナ、硫酸バリウム、シリカ、チタニア、ゼオライト、架橋ポリスチレン等の担体に担持させて不均一触媒として使用しても構わない。工業的観点から、特に好ましいのは水素化触媒回収可能な不均一触媒である。本反応における水素化触媒の使用量は、水素化条件によって適宜選択されるが、一般には重合体に対して金属濃度として10ppm～50wt%の範囲である。

【0035】水素化反応に用いる溶媒として好ましいものとしては、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンの様な脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、デカリンの様な脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの様な芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランの様なエーテル類があげられる。これらの水素化反応溶媒は一種でもあるいは二種以上の混合物であっても構わない。

【0036】水素化反応の温度は0～300℃の範囲であり、特に好ましくは30～200℃である。水素化反応の圧力は、通常1～250 kgf/cm²の範囲であり、特に好ましくは5～150 kgf/cm²である。水素化反応に要する時間は、重合体溶液の濃度、反応系の温度、圧力とも関係するために特に限定することはできないが、通常5分～240時間の範囲で実施する事ができる。

【0037】本発明に関わる樹脂製マイクロチップに用いられる重合体は、光波長領域230～400 (nm) の紫外部における光線透過率の最小値が50%以上であることが、その使用目的から必要である。従って、該重合体が上記所望の光線透過率を達成するためには、該重合体を構成するCHDまたはCHD系単量体単位、鎖状共役ジエン系単量体単位の一部または全てが飽和化されている重合体であることが好ましい。また、該重合体が、単量体単位(C)をその構成単位に含む場合には、単量体単位(C)の前駆体として用いられるビニル芳香族単量体単位中のベンゼン環は完全に水素化されている必要がある。

【0038】さらに、該重合体中の不純物の含有率を一定濃度以下に除去されることは、該重合体を用いてなる樹脂製マイクロチップにおける所望の光線透過率を達成させる上で好ましい。本発明の樹脂製マイクロチップに関わる重合体における不純物とは、重合体以外の不要な化合物であり、例えば残留重合溶媒、残留未反応単量体、残留添加剤、開始剤(開始剤助剤)等触媒残査等を例示することができる。特に、該重合体を製造する好ましい重合方法のうち、開始剤としてアミン化合物を用いる場合、結果として該重合体中に残存する含窒素残留物については、本発明に関わる樹脂製マイクロチップに用いられる重合体が、所望の光線透過性を有するために、一定濃度以下であることが好ましい。すなわち、該重合体を精製することによって達成される重合体中に残存する含窒素残留物濃度は、300 ppm以下であることが好ましく、更に好ましくは100 ppm以下であり、光線透過率の面から、最も好ましくは50 ppm以下である。

【0039】本発明の樹脂製マイクロチップに関わる重合体の精製方法としては、従来から公知のいずれの方法

も採用することが可能である。特に、超臨界流体を利用した精製方法は本発明に関わる重合体の所望の光線透過率を得る上から好ましい方法である。本発明の樹脂製マイクロチップに関わる重合体の精製方法に用いることが可能な超臨界流体とは、(臨界温度、臨界圧力を越えた状態である)従来公知の超臨界流体をそのまま採用することができる。

【0040】工業的な観点からは、二酸化炭素(CO₂)、一酸化炭素(CO)、亜酸化窒素(N₂O)、二酸化窒素(NO₂)、亜硫酸ガス(SO₂)、メタン(CH₄)、エタン(C₂H₆)、プロパン(C₃H₈)、エチレン(C₂H₄)、プロピレン(C₃H₆)の超臨界流体が好ましく、経済性及び安全性、使用上の簡便性から二酸化炭素(CO₂)の超臨界流体を用いることが最も好ましい。

【0041】本発明の樹脂製マイクロチップに関わる重合体の精製方法においては、重合体と接触させる超臨界流体中に必要に応じて水、炭化水素類、アルコール類、エーテル類、ケトン類等の他の溶媒を添加することも特に制限されない。超臨界流体に添加される他の溶媒としては、水あるいは、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類、アセトン、プロパノン、2-ブタノン、メチルエチルケトン等のケトン類などを例示することができる。これら他の溶媒として好ましいものは、C₁～C₁₀の飽和脂肪族アルコール類であり、より好ましいのはC₁～C₃の飽和脂肪族アルコール類であり、工業的経済的にもっとも好ましいものは、メタノールである。

【0042】本発明の樹脂製マイクロチップに関わる重合体の精製方法において、種々の不純物を含有する環状共役ジエン系重合体もしくはこの重合体溶液を超臨界流体と接触することにより、重合体もしくは重合体溶液から不純物を効果的に除去することができるため、重合体の精製を効率的に行うことが可能である。本発明の樹脂製マイクロチップに関わる重合体の精製方法の特徴は、該重合体もしくはこの重合体溶液を超臨界流体と接触させることにより不純物を除去し、精製された環状共役ジエン系重合体を製造することにある。該重合体と超臨界流体との接触方法については、重合体溶液をそのまま超臨界流体と接触させてもよいし、あるいは重合体溶液からあらかじめ重合体を分離した後に超臨界流体と接触させてもよい。

【0043】一般には、重合体溶液中の重合体濃度を高くし精製の効率を向上させる目的で、あらかじめ重合溶媒、残留未反応モノマー、残留添加剤、触媒残査等をある程度除去しておくことが好ましい。具体的には、重合

体溶液の容器内を加熱及び／または減圧する方法、フラッシュタンクを用いる方法、ベント付き押出機による方法、薄膜蒸留、水蒸気凝固法、あるいは再沈殿法等があり、目的に応じて任意に選択することができる。

【0044】環状共役ジエン系重合体を超臨界流体と接触させ、効率的に精製された環状共役ジエン系重合体を製造するためには、重合体の形状を出来る限り微粉状、薄膜あるいはポーラス性の高い形状にしておくことは、本発明の製造方法においては特に好ましい方法である。本発明の樹脂製マイクロチップに関わる重合体と超臨界流体の接触条件は、目的に応じて任意に設定することが可能であり特に制限されないが、工業的な観点からは、温度条件として、超臨界流体の臨界温度（CPT：°K）の90～200%の範囲が好ましく、100～150%の範囲が特に好ましい。一方、圧力条件としては、超臨界流体の臨界圧力（CPP：MPa）の90～500%の範囲が好ましく、100～400%の範囲が特に好ましい。

【0045】本発明の樹脂製マイクロチップに関わる重合体を精製する際の最も好ましい超臨界流体である二酸化炭素（CO₂）の場合では、温度条件として304～456（°K）の範囲が好ましく、圧力条件としては、7.38～29.52（MPa）の範囲が好ましい。また、該重合体と超臨界流体との接触時間については、必要とされる環状共役ジエン系重合体の精製程度によって任意に設定するため特に限定されないが、工業的・経済的な観点から、一般には1分～24時間の範囲で実施することが好ましい。

【0046】一方、該重合体と超臨界流体の接触装置については、従来公知の装置をそのまま適応することが可能であり、例えば流通形式、セミバッチ形式、バッチ形式等の装置を必要に応じて任意に選択し、精製された重合体を製造することが可能である。次に、本発明の樹脂製マイクロチップに関わる環状共役ジエン系重合体の分子量は、その成形加工性、光線透過率をはじめとする特性上から、その範囲は、その高分子鎖の標準ポリスチレン換算の数平均分子量として10,000～5,000,000の範囲に設定される必要がある。数平均分子量が10,000以下であると、著しく脆弱な固体もしくは粘ちような液体となり工業材料としての価値は極めて低いものになってしまう。一方、数平均分子量が5,000,000以上であると、重合時間が長くなり溶液粘度が著しく高くなる等の工業的な生産において好ましくない結果を招来する。

【0047】本発明における数平均分子量とは、重合体を1,2,4-トリクロロベンゼンに溶解し、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により測定される高分子鎖の標準ポリスチレン換算の数平均分子量である。CHDの重合においては、重合様式として1,2-結合体と1,4-結合体が存在する。本発明の

重合体におけるPCHD連鎖中の1,2-結合体と1,4-結合体のモル比は40/60～90/10であることが好ましい。この1,2/1,4比は¹H-NMRで算出することができる。本発明に関わるCHD系重合体は従来から公知のいずれの方法によっても、マイクロチップ用基板に成形加工することができる。すなわち射出成形、圧縮成形、押し出し成形等を採用する事ができる。特に、該重合体を用いた樹脂製マイクロチップを工業的に量産する目的から、射出成形方法によるのが好ましい。さらに、下記の①～⑥から選択される、射出成形方法によって成形されることが、該樹脂製マイクロチップを成形加工する目的からは有効な方法である。

【0048】すなわち、

- ① 樹脂の金型キャビティへの充填工程中に、金型面に接する樹脂表面の固化温度を低下させつつ成形される射出成形方法。
- ② 断熱層被覆金型を用いる射出成形方法。
- ③ 射出直前に、高周波誘導加熱によって金型表面を加熱させて成形する射出成形方法。
- ④ 射出直前に、輻射加熱によって金型表面を加熱させて成形する射出成形方法。
- ⑤ 樹脂を振動させつつ成形される射出成形方法。
- ⑥ 金型を振動させつつ成形される射出成形方法。

等の射出成形方法である。（本出願人による特開平10-128783号、特願平10-50719号）

【0049】特に、①の射出成形方法において、該重合体樹脂の金型キャビティへの充填工程中に、金型に接する樹脂表面の固化温度を低下させて成形される射出成形体が、金型キャビティに二酸化炭素を10MPa以下の圧力で充填させておいて、射出成形される方法である場合には、該樹脂製マイクロチップに転写される溝（チャンネル）の寸法精度が著しく向上することから最も好ましい方法である。（本出願人による特開平10-128783号、特願平10-50719号）樹脂製マイクロチップ成形用の金型は、鉄又は鉄を主成分とする鋼材、アルミニウム、又はアルミニウムを主成分とする合金、亜鉛合金、ベリリウム-銅合金等の一般に合成樹脂の成形に使用されている金属金型が良好に使用できる。

【0050】金型作製方法の1つの例を挙げると、まず、金属、プラスチック、シリコン又はガラス等の材料からの切削加工やエッチング加工、又は紫外線硬化樹脂のフォトリソグラフィ加工等の方法により、目的とする微細な溝を有する有機ポリマー製の平板の表面形状を有する母型を1つ作成し、この母型からニッケル等の電気化学的鑄造法により作製される。また、特開平6-283830号のレジストパターンを形成する方法を用いて金型を作ることも可能である。金属基板にレジストパターンを形成した後、レジストの無い部分を金属メッキで埋め、レジストを除去して、基板表面に微細なパターンを施した、金属板を形成する。この金属板を金型にし

て、樹脂の加工を行う事が可能である。

【0051】本発明に関わる樹脂製マイクロチップに用いられる重合体には、所望の光線透過率を達成させる上で支障のない限り、公知の酸化防止剤、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、フェニル-β-ナフチルアミン等、あるいは紫外線吸収剤、例えば2, 4-ジヒドロキシベンゾキノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2'-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等を添加することが可能である。また、該重合体の成形加工性向上のために滑剤等を用いても良い。

【0052】本発明に関わる樹脂製マイクロチップに用いられる重合体を成形加工する際には、その表面に、熱硬化法、紫外線硬化法、真空蒸着法、スパッタリング法等の方法により無機化合物、有機シリコン化合物、アクリル系モノマー、ビニルモノマー、メラミン樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂などをハードコートする事により、さらに耐熱性、光学特性、耐薬品性、耐摩耗性、透明性等を向上させることも可能である。

【0053】本発明の樹脂製マイクロチップの溝の断面形状は特に限定されず、四角形、三角形等の多角形の形状、半円形、半楕円形等いずれのものでもよいが、四角形であることが好ましい。また、断面形状の異なる溝を組み合わせてもよい。キャピラリーを一对の板状部材で形成する場合は、溝の上面（開放面）の幅は、溝の下面（底）の幅と同じであってもよいし、上面の幅の方が広くてもよい。この溝は、あまり小さすぎると、微粒子が混入した場合に目詰まりの原因となり、あまり大きすぎると、二液の合流時拡散による混合の効率が低下するため、幅は1~5000μm、深さは0.1~2000μm、断面積は1~10,000,000μm²とすることが好ましい。更に好ましくは、幅2~500μm、深さ1~200μm、断面積2~100000μm²とする。

【0054】この溝の寸法精度は、極微料成分の分析や定量分析等を行う上では、操作の精度及び装置間の再現性を得るために、設計寸法に対し、幅および深さが±5%以内、断面積が±7%以内の寸法精度（寸法転写精度）を有することが好ましい。また、高精度の定量分析を行うためには、幅および深さが±2%以内、断面積が±4%以内の寸法精度を有することが更に好ましい。

【0055】溝内の液体の移動は、外部に設けた送液ポンプまたは吸引ポンプで行うこともできる。その場合は（マイクロチップ内のポンプをマイクロチップ外の駆動装置で押し戻す事も含む）、送液量をポンプの吐出量、または吸引量で制御するか、または流量調節バルブを用いて流量制御を行う。また、溝中の液体に電界を印加して、電気泳動や、電気浸透流によって送液を行うこ

ともできる（「キャピラリー電気泳動」講談社等に詳しく記載されている）。

【0056】電気浸透流は、キャピラリー内面表面のイオンの移動によってキャピラリー内の液体が一緒に移動するものである。キャピラリーがガラスやシリコンで形成される場合は、ガラス表面のケイ酸のプロトンなどが移動力となる。また、本発明のCHD系重合体やPMM A、PCなどの有機ポリマー等からなる樹脂製マイクロチップで、キャピラリー内面に特別のイオン種が存在しない場合でも、キャピラリー内を流す液体の組成によっては、その液体中の電解質をキャピラリー内面に吸着させ、その電解質の移動により電気浸透流を生じさせることができる。安定した電気浸透流を発生させるため、キャピラリー内面の表面に、スルホン酸基やカルボン酸基を有する有機ポリマーをグラフト重合などで付加しても良い。

【0057】電気浸透流では、電圧の制御により、細かく即応的に、また、設定したプログラムに従って正確な流量を制御できるので、樹脂製マイクロチップ内での反応や分離を、精度良く制御できるために、電気浸透流の採用は好ましい実施態様の一つである。キャピラリーを一对の板状部材で形成する場合には、上記平板の少なくとも1枚に溝を刻み、それを含む2枚の板状部材を、流路を内側にして、超音波融着、熱融着、ホットメルト接着剤やUV接着剤等の接着剤による接着、粘着剤による粘着、直接又は薄い弾性シートを介しての圧接等の方法で張り合わせて作られる。溝を有していない板状部材（以降被せ平板と呼ぶ）の材料は上記溝を有する平板の作製に用いられる材料の中から選ぶことができる。同じ材料でもよいし、異なる材料であってもよい。厚みは検出の障害になることが無ければ、特に限定されるものではないが、0.05~数mm程度が好ましい。

【0058】本発明の樹脂製マイクロチップにおいて、キャピラリーは、加工生産性の点からは、一对の板状部材で形成され、これらの板状部材の一方は設定された流路に応じた溝を板面に有するものとし、他方はこのような溝のない平板（被せ平板）として、溝面側を内側にして両板状部材を貼り合わせた構造であることが好ましい。また、3枚の板材を使用し、その一枚には流路に応じた平面形状の貫通穴を開け、他の2枚の板材を上下に重ねて貼り合わせた構造としてもよい。

【0059】この被せ平板には、空気抜きのための小穴や、液の導入、導出貫通孔があいていてもよい。また、溝含有平板側に液の導入、導出貫通孔があいていてもよい。導入、導出貫通孔には液溜め（試薬、検体、緩衝液、廃液などをいれる）のための円筒を接着してもよい。この円筒の大きさは特に限定するものではないが、高さ1~数mm、直径1~数mm程度が好ましい。溝含有平板や被せ平板が数mm程度の厚みを有する場合、該貫通孔が液溜めを兼ねることもできる。

【0060】

【発明の実施の形態】以下に、実施例及び参考例、比較例等によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定され解釈されるものではない。本発明に用いた薬品は入手しうる最高純度のものを用いた。一般の溶剤は常法に従って脱気し、不活性ガス雰囲気下、活性金属状で脱水・脱気し、ついで蒸留、精製したものを用いた。

【0061】（重合体の分子量（分布）測定）重合体を、 α -ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等の溶媒に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって測定を行った。数平均分子量（ M_n ）及び分子量分布〔重量平均分子量/数平均分子量（ M_w/M_n ）〕は、標準ポリスチレンを用いた換算値として得た。また、GPC測定には、ポリマーラボラトリー社製の高温GPCシステム（PL-GPC210）を用い、140℃で測定した。

【0062】（水素化率）水素化率の測定には、核磁気共鳴測定装置（日本電子（株）製GX-270）を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ のオレフィンプロトンピークの消失から算出した。

（含窒素含有残留物濃度測定）含窒素残留物濃度の測定には、窒素分析装置（微量窒素分析装置TN-10〔三菱化成（株）社製〕）を用いた。

（光線透過率）射出成形によって得られた厚み1mmの平板試験片を用いて、波長領域230～400nmの紫外線領域に於ける光線透過率を測定した。光線透過率の測定には日立製作所（株）製の分光光度計（日立330）を用い、測定波長領域800～200nmにて行った。

【0063】

【参考例1】十分内部を乾燥し、さらに乾燥窒素による置換を行った5L耐圧オートクレーブに2,700gの脱水シクロヘキサンを入れ、続いて30mmolのn-ブチルリチウム（n-BuLi）を投入し、更に30mmolのTMEDAを添加した。この溶液を70℃まで昇温して約10分程度保持した後、40℃まで降温させた。この溶液に300gの1,3-シクロヘキサジエン（CHD）を加え、40℃の一定温度下に約6時間撹拌を続け重合を行った。次いで、反応系中に、1gのメタノールを加えて反応を停止させた後、反応液を多量のアセトン/メタノール混合溶媒中に投入した。得られた析出物を数回アセトン/メタノール混合溶媒にて洗浄した後、濾過、乾燥して白色重合体（PCHD：ホモポリマー）を得た。得られた重合体の収率は98wt%であり、数平均分子量は 1.18×10^4 、分子量分布は1.23であった。

【0064】次に上記方法によって得られた重合体を200g、硫酸バリウムを担体とする5wt%パラジウム担持型水素化触媒（5%-Pd/BaSO₄）を40

g、および2,000gのシクロヘキサンを、乾燥した5L耐圧オートクレーブに充填させ、内部を十分に窒素によって置換した後、一旦100℃で重合体を溶解した後、さらに内部を水素置換した。初期水素圧は50kgf/cm²とし、温度を150℃に昇温して4時間水素化反応を行った。オートクレーブを室温まで冷却後、内容物からPd/BaSO₄を加圧濾過除去し、濾液をアセトンに注いで、濾過、乾燥後、白色水素化重合体（PCHD：水素化ホモポリマー）を得た。得られた重合体について、数平均分子量は 1.23×10^4 、分子量分布は1.26であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ によって算出した重合体の水素化率は100%であった。さらに、得られた重合体中に存在する含窒素残留物の濃度は、240ppmであった。

【0065】

【参考例2】参考例1におけるn-ブチルリチウム及びTMEDAの添加量を、各々15mmolとした以外は、参考例1と同様の方法によって重合体を得た。得られた重合体の収率は96wt%であり、重合体の数平均分子量は 2.13×10^4 、分子量分布は1.30であった。また、水素化後の重合体の数平均分子量は 2.55×10^4 であり、分子量分布は1.37であり、 $^1\text{H-NMR}$ より算出した重合体の水素化率は98%であった。さらに、得られた重合体中に存在する含窒素残留物の濃度は、190ppmであった。

【0066】

【参考例3】参考例1におけるn-ブチルリチウム及びTMEDAの添加量を、各々7.5mmolとした以外は、参考例1と同様の方法によって重合体を得た。得られた重合体の収率は95wt%であり、重合体の数平均分子量は 4.11×10^4 、分子量分布は1.51であった。また、水素化後の重合体の数平均分子量は 4.95×10^4 であり、分子量分布は1.60であり、 $^1\text{H-NMR}$ より算出した重合体の水素化率は94%であった。さらに、得られた重合体中に存在する含窒素残留物の濃度は、130ppmであった。

【0067】

【参考例4】十分内部を乾燥し、さらに乾燥窒素による置換を行った5L耐圧オートクレーブに2,500gの脱水シクロヘキサンを入れ、続いて7.5mmolのn-ブチルリチウム（n-BuLi）を投入し、更に7.5mmolのTMEDAを添加した。この溶液を70℃まで昇温して約10分程度保持した後、40℃まで降温させた。この溶液に105gの1,3-シクロヘキサジエン（CHD）を加え、40℃の一定温度下に約3時間撹拌を続け重合を行った。次いで、反応系中に、90gの1,3-ブタジエン（33wt%シクロヘキサン溶液として273g）を添加し、約1時間撹拌を継続した。さらに、反応系中にCHDを105g添加し約3時間撹拌を継続した。反応終了後に系中に1gのメタノールを

加えて反応を停止させた後、反応液を多量のアセトン／メタノール混合溶媒中に投入した。得られた析出物を数回アセトン／メタノール混合溶媒にて洗浄した後、濾過、乾燥して白色重合体（PCHD-PBd-PCHD：トリブロックコポリマー）を得た。

【0068】得られた重合体の収率は98wt%であり、数平均分子量は 4.31×10^4 、分子量分布は1.07であった。また $^1\text{H-NMR}$ によって算出された重合体の共重合比はほぼ定量的であることを確認した。次いでこの重合体を参考例1と同様の方法によって水素化した（PCHE-PEB-PCHE：水素化トリブロックコポリマー）。水素化後の重合体の数平均分子量は 4.44×10^4 であり、分子量分布は1.03であり、 $^1\text{H-NMR}$ より算出した重合体の水素化率は94%であった。さらに、得られた重合体中に存在する含窒素残留物の濃度は、210ppmであった。

【0069】

【参考例5】参考例4において用いた1,3-ブタジエンのかわりにイソプレンとした以外は参考例4と同様にして水素化重合体を得た（PCHE-PHIP-PCHE：水素化トリブロックコポリマー）。水素化後の重合体の数平均分子量は 4.13×10^4 であり、分子量分布は1.13であり、 $^1\text{H-NMR}$ より算出した重合体の水素化率は99%であった。さらに、得られた重合体中に存在する含窒素残留物の濃度は、370ppmであった。

【0070】

【参考例6】参考例4において用いた1,3-ブタジエンのかわりにスチレンとした以外は参考例4と同様にして水素化重合体を得た（PCHE-PVCH-PCHE：水素化トリブロックコポリマー）。水素化後の重合体の数平均分子量は 4.80×10^4 であり、分子量分布は1.91であり、 $^1\text{H-NMR}$ より算出した重合体の水素化率は99%であった。さらに、得られた重合体中に存在する含窒素残留物の濃度は、220ppmであった。

【0071】

【参考例7】参考例4において用いたCHD及び1,3-ブタジエンの添加量をそれぞれ270g（135gずつ1段目及び3段目に添加）、30g（33wt%シク

ロヘキサン溶液として91g）とした以外は参考例4と同様にして水素化重合体を得た（PCHE-PEB-PCHE：水素化トリブロックコポリマー）。水素化後の重合体の数平均分子量は 4.65×10^4 であり、分子量分布は1.25であり、 $^1\text{H-NMR}$ より算出した重合体の水素化率は98%であった。さらに、得られた重合体中に存在する含窒素残留物の濃度は、170ppmであった。

【0072】

【参考例8】参考例4において用いたCHD及び1,3-ブタジエンの添加量をそれぞれ240g（120gずつ1段目及び3段目に添加）、60g（33wt%シクロヘキサン溶液として182g）とした以外は参考例4と同様にして水素化重合体を得た（PCHE-PEB-PCHE：水素化トリブロックコポリマー）。水素化後の重合体の数平均分子量は 4.45×10^4 であり、分子量分布は1.23であり、 $^1\text{H-NMR}$ より算出した重合体の水素化率は97%であった。さらに、得られた重合体中に存在する含窒素残留物の濃度は、195ppmであった。

【0073】

【実施例1】参考例1にて得られた水素化重合体を用いて、小型射出成形機（1oz精密射出成形装置IS-30EPN-1A：東芝機械（株）製）を用いて厚み1mmの光学分析用マイクロチップ基板を作成した。射出成形条件は、シリンダー温度：280～310（℃）、射出時間：1.5（秒）、冷却時間：20（秒）とした。得られた成形基板を用いて、波長領域800～200nmにて光線透過率を測定した結果、測定波長領域230～400における光線透過率の最小値は60%であった。

【0074】

【実施例2～8】参考例2～8にて得られた水素化重合体を用いて、実施例1と同様にして射出成形によって光学分析用マイクロチップ基板を作成した。各重合体の射出成形条件及び得られた成形基板の光線透過率測定結果を、表1に示す。

【0075】

【表1】

樹脂製マイクロチップの実施例・比較例一覧(1)

	重合体の組成 (wt %)				水素化率 (%)				分子量 (分布)		精製方法	射出成形	光線透過率 の最小値 (%) (230~400nm)
	CHD	Bd	Ip	St	CH	HBd	HIp	VCH	Mn(・10 ⁴)	Mw/Mn			
実施例 1	100				100				1.23	1.26	溶媒再沈精製	通常条件	60
実施例 2	100				98				2.55	1.37	同上	同上	57
実施例 3	100				94				4.95	1.60	同上	同上	66
実施例 4	70	30			94	100			4.44	1.03	同上	同上	72
実施例 5	70		30		99		100		4.13	1.13	同上	同上	71
実施例 6	70			30	99			100	4.80	1.91	同上	同上	59
実施例 7	90	10			98	100			4.65	1.25	同上	同上	71
実施例 8	80	20			97	100			4.45	1.23	同上	同上	70

【0076】

【比較例1～8】参考例1～8の水素化重合体の前駆体として作成した重合体を実施例1～8と同様にして射出成形にて光学分析用マイクロチップ基板を作成し、さらに光線透過率を測定した。各重合体の射出成形条件及び*

*得られた成形基板の光線透過率測定結果を、表2に示す。

【0077】

【表2】

樹脂製マイクロチップの実施例・比較例一覧(2)

	重合体の組成 (wt %)				水素化率 (%)				分子量 (分布)		精製方法	射出成形	光線透過率 の最小値 (%) (230~400nm)
	CHD	Bd	Ip	St	CH	HBd	HIp	VCH	Mn(・10 ⁴)	Mw/Mn			
比較例 1	100								1.18	1.23	溶媒再沈精製	通常条件	46
比較例 2	100								2.13	1.30	同上	同上	46
比較例 3	100								4.11	1.51	同上	同上	47
比較例 4	70	30							4.31	1.07	同上	同上	43
比較例 5	70		30								同上	同上	44
比較例 6	70			30							同上	同上	26
比較例 7	90	10									同上	同上	38
比較例 8	80	20									同上	同上	41

【0078】

【実施例9】参考例1にて得られた水素化重合体を用いて、超臨界抽出装置 (ISCO社製: SFX220) に充填し、シリンジポンプ (ISCO社製: 260D) を用いて、超臨界流体 (CO₂) を15ml/minで連続的に供給した。抽出槽内は圧力を14MPa、温度373°Kとし、この条件で30minの間、重合体と超臨界流体 (CO₂) を接触させ精製された重合体を得た。

【0079】得られた重合体中に含有される含窒素残留物の濃度は、18ppmまで低下した。得られた重合体を実施例1と同様にして射出成形によって平板試験片を

作成して光線透過率を測定した。波長領域800～200nmにて光線透過率を測定した結果、測定波長領域230～400における光線透過率の最小値は75%であった。

【0080】

【実施例10～11】参考例2～3にて得られた水素化重合体を用いた以外は、実施例9と同様の操作を行い精製された重合体を得た。得られた重合体中に含有される含窒素残留物の濃度は各々14ppm、11ppmまで低下した。得られた重合体を実施例1と同様にして射出成形によって光学分析用マイクロチップ基板を作成して光線透過率を測定した。波長領域800～200nmに

て光線透過率を測定した結果、測定波長領域230～400における光線透過率の最小値はいずれも75%であった。

【0081】

【実施例12】参考例1にて得られた水素化重合体の射出成形において、金型キャビティ表面温度が70℃である金型内に、二酸化炭素を5.0MPaの圧力で充填し、次いで射出成形を行い、1mmの光学分析用マイクロチップ基板を作成した。射出成形条件は、シリンダー温度：300～320(℃)、シリンダー内樹脂圧：35(MPa)、射出時間：0.6～2.4(秒)、冷却時間：20(秒)とした。金型に充填された二酸化炭素は、樹脂充填が完了した段階で大気中に解放した。得られた成形基板を用いて波長領域800～200nm*

*にて光線透過率を測定した結果、測定波長領域230～400における光線透過率の最小値は70%であった。

【0082】

【比較例9～10】光学用途グレードのポリメタクリル酸メチル(PMMA：旭化成デルベット80NHX)およびポリカーボネート(PC：バンライトAD-5503)を実施例12と同様の方法によって射出成形し、得られた成形基板を用いて光線透過率の測定を行った。波長領域800～200nmにて光線透過率を測定した結果、測定波長領域230～400における光線透過率の最小値はいずれも50%未満であった。結果を表3に比較して示す。

【0083】

【表3】

樹脂製マイクロチップの実施例・比較例一覧(3)

	重合体の組成(wt%)				水素化率(%)				分子量(分布)		精製方法	射出成形	光線透過率の最小値(%) (230～400nm)
	CHD	Bd	Ip	St	CH	HbD	Bip	VCH	Mn(・10 ⁴)	Mw/Mn			
実施例9	100				100				1.23	1.26	超臨界CO ₂	通常条件	75
実施例10	100				98				2.55	1.37	同上	同上	75
実施例11	100				94				4.95	1.60	同上	同上	75
実施例12	100				100				1.23	1.26	溶媒再沈精製	CO ₂ 金型充填	70
比較例9	PMMA											同上	48
比較例10	PC											同上	40

【0084】

【発明の効果】本発明のCHD系重合体を用いてなる樹脂製マイクロチップは、その重合体のもつ構造的な特性上から、紫外線波長領域である230～400nmにおける光線透過性に優れ、また該重合体を製造するプロセス※

※ス上、含窒素残留物等不純物が低レベルまで除去でき、さらに、射出成形方法による成形加工が可能であることから、量産性、寸法性など有利な樹脂製マイクロチップとして各種の微量分析装置や微量混合装置、微量反応装置等に幅広い利用が期待される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
// C08F 32/06

識別記号

FI
C08F 32/06
G01N 27/26

テームコード(参考)

331K

Fターム(参考) 2G057 AA01 AB03 AB06 AC01 BA03
BB06 BC07
2G059 AA01 AA06 BB04 BB11 BB13
CC01 CC12 CC16 DD12 EE01
FF03 FF11 HH03 JJ01
4J002 BB001 GP00
4J100 AA00S AA02S AA20R AR18P
AS01Q AS02Q AS03Q AS04Q
CA06 CA31 DA62 HA04 HB16
HD04 HE14 HE41 JA32